

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-57862 ✓

⑮ Int. Cl.³
C 09 D 11/00

識別記号
101

庁内整理番号
7455-4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)5月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ インクジェット記録用インク

⑮ 特 願 昭54-133824

⑯ 出 願 昭54(1979)10月17日

⑰ 発明者 大渡章夫

塩尻市大字広丘原新田80番地信
州精器株式会社広丘事業所内

⑮ 発明者 山田勇毅

塩尻市大字広丘原新田80番地信

州精器株式会社広丘事業所内

⑯ 出願人 信州精器株式会社

諏訪市大和3丁目3番5号

⑰ 代理人 弁理士 最上務

明細書

1. 発明の名称 インクジェット記録用インク

2. 特許請求の範囲

1) 記録媒体を構成する繊維材料、サイズ剤材料、表面処理剤材料の少なくとも1つ以上を化学的に溶解させる成分を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

2) インクPH値が、2.0において1.0から1.4の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

3) インクPH値が、2.0において1.2.0から1.3.2の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

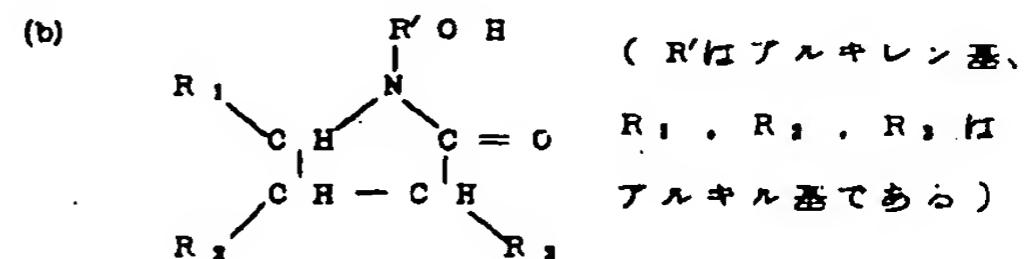
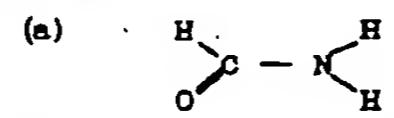
4) 1.0重量部以下の水溶性染料、0.004から1.5重量部の強塩基性物質、5から4.5重量部の下記(a), (b), (c)からなる群から選ばれた少なくとも1つの保湿剤、及び水とからなる特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

(a) 脂肪族多価アルコール類

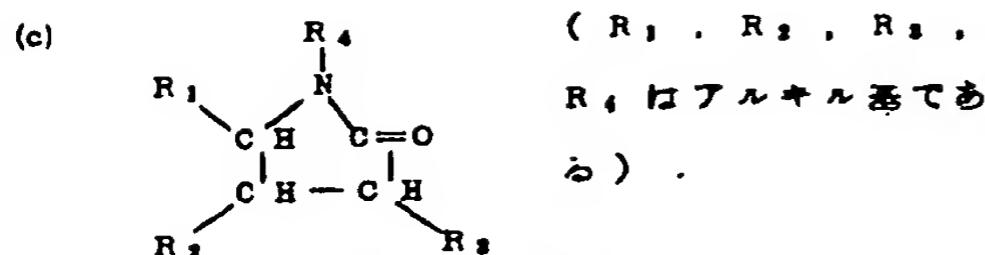
(b) 脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類

(c) 脂肪族多価アルコール類のアセテート誘導体類

5) 1.0重量部以下の水溶性染料、0.004から1.5重量部の強塩基性物質、5から4.5重量部の脂肪族多価アルコール類、該脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、前記脂肪族多価アルコール類のアセテート誘導体類から選ばれた少なくとも1つの保湿剤、1から1.6重量部の下記(a), (b), (c)で示される群から選ばれた少なくとも1つの組成及び水とからなる特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。



(R'はアルキレン基、
R₁, R₂, R₃は
アルキル基である)



6) インク組成物中に、強塩基性物質が0.004から1.5重量部の範囲で存在し、20℃におけるインクの表面張力が21から4.8dyne/cmである特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

7) インク組成物中に強塩基性物質が0.004から1.5重量部、フッ素系界面活性剤が0.001から0.1重量部の範囲で存在する特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

8) インク組成物中に強塩基性物質が0.004から1.5重量部の範囲で存在し、20℃におけるインク粘度が1.2から1.9センチボイスの範囲にある特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク。

- 3 -

メルオリフィスで、乾燥しノズルオリフィス助のインクの粘度上昇、もしくは染料等の析出によりノズルオリフィスの目が詰まる。

2) 液体インク粒が直接記録紙に付着してから乾燥するまでの時間、すなわち印刷乾燥時間がかかる。

3) インク流通経路中に空気等の気泡が混入、もしくは発生することにより、記録ヘッドインク加圧室内でインクが加圧できなかったり、ノズルオリフィスよりインク微少滴が発生できなくなる。

4) 記録紙に付着したインク粒のドット円形度。ドットコントラストが十分でない。
そしてこれらの問題点をふまえて、インクジェット記録用インクとして必要とされる条件は、
a) インクが記録ヘッドのノズルオリフィスにおいて目詰りをおこさないこと。
b) インクが記録紙に転写された時、迅速に乾燥すること。
c) インクが目ら氣体を発生するような成分を

- 5 -

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット式記録装置のインクに関するもので、特に印字後の印刷速乾性を改良したインクジェット式記録用水性インクに関するものである。

インクジェット式記録装置の原理は、50～150μm直径の微少インク液滴を発生させる手段、液滴を記録紙の所定の位置へ飛行させる手段により、所望の印刷を可能にするものである。液滴は加圧されたインクが30～150μm直径の微細なノズルオリフィスから噴出することにより発生し、液滴に電荷をもたせ、電界操作することにより液滴を記録紙の所定の位置へ飛行させる静電偏向型インクジェット方式、液滴を複数のノズルオリフィスより必要な箇所だけ発生させ、記録紙にダイレクトに飛行させるドロップオンティーランド型インクジェット方式などがある。いずれもインクジェット方式という点で液体インクを扱うための次のような問題点がある。

1) インクが30～150μm直径の微細なノ

- 4 -

含まないこと。

a) インクが長期にわたり変質を起こさず、貯蔵性がよいこと。

b) インクがインク接液材料を腐蝕させないと。

c) インクの濃度が大きく紙に転写された時、ドットの円形度、コントラストが明確であること。

等があげられる。以上の事柄の内には、a) の要件に示す如く、インクが乾燥し難いという条件のもとに、b) に示す如く紙に付着した時、迅速に乾燥しなければならないという、相反する性質がある。従つてc)～e) の要件すべてを完全に満足するインクを作ることは非常に難しく、それ故にインク以外の他の手段を用いることによりc)～e) の要件を満足させる方向に進む場合が多かつた。たとえば印刷物の乾燥をはやめるために、装置にドライヤーを設けたり、記録紙にインクの表通りやい紙を用いれば、a), b) の要件を満たすことができる。しかし装置が大型化しエネ

- 6 -

ルギー的にも不経済であつたり、印字用紙が所定のものでなければならぬという欠点がある。

本発明の目的は、 α)～ ϵ)の要件をすべて満たすインクジェット記録用インクを提供することにある。

従来のインクジェット記録用インクは、ほとんど水溶性インクであり、インクの構成は染料、湿润剤、水の3つの組成を中心として成る。染料は記録紙を着色することにより、所望の图形、文字を視覚的及び光学的に伝達する重要なインク組成で、水は染料を記録紙へ転写するための運搬媒体である。従つてインクジェット記録用インクとしては、染料、水の2組成でもよいわけであるが、ノズルオリフィスは使用時大気に開放されているため水分の蒸発がおこり、ノズルオリフィス中で染料が析出し、ノズル口を詰まらせることがある。これを防止するため、湿润剤を加えるわけであるが、湿润剤を添加することにより、インク全体の蒸気圧が下がり、ノズルオリフィス中の染料析出はある程度防げることは公知である。

- 7 -

もので、以下本発明について第1図を用いて具体的に述べる。

一般にいう普通記録紙は、天然高分子であるパルプを原料として作られているが、パルプ自体は親水性、吸水性が非常にあり、実際そのまま使用するには不都合が多いため、サイズ剤を用いることにより浸透速度を減少させていく。なかには記録紙の表面状態をなめらかにしたり、さらに浸透速度を減少させる目的で表面処理剤を紙表面にコーティングすることもある。本発明者等は、これらサイズ剤や表面処理剤を溶解することにより、パルプによりはやすくインクを透過させる目的で観察研究を進めた結果、インクPH値が2.0において1.0～1.4の範囲、より好ましくは1.20～1.32の範囲にあるインクは非常に印字速乾性がはやく、しかもドット円形度も満足できるものであることを発見した。第1図はインクPH値と、印字速乾時間との関係を表わしたグラフである。印字速乾時間とはノズルオリフィス直徑4.0μmより噴出した直径およそ8.0μmのインク粒が記

- 9 -

そのためインクは乾き難くなつており、ノズルオリフィス中では目詰り防止効果がある反面、転写後の記録紙上のインクの速乾性はなく、速乾性をだす場合には、前記三組成系に界面活性剤を添加し、インクの表面張力を低下させ記録紙に浸透させることにより速乾性をだす方法が用いられている。しかしこの方法によるとインクが紙の繊維方向に煩雑に浸透するため、インク要件 ϵ)のドット円形度を満足できず印字品質が低下する欠点がある。

本発明は従来の欠点を除去するもので、ノズルオリフィスの目詰りを起こし難く、しかもインク粒が記録紙に転写されてから迅速にきれいなドット円形度を保ちながら浸透するインクジェット記録用インクを提供するものである。

本発明の主旨は、記録紙を構成する繊維材料、サイズ剤材料、表面処理剤材料の少なくとも1つ以上を化学的に溶解させる成分をインクジェット記録用インク中に存在させ、この成分により紙を腐蝕することにより、インクの浸透を迅速にする

- 8 -

紙面に付着してから、付着部を手で触れて手及び紙面をよごすことなく今までの乾燥時間をいう。第1図に示すように、印字乾燥時間はPH1.2前後で曲線の勾配が大きく、該PH値より大きな値では印字速乾性が10秒以下になる。しかも印字品質は、界面活性剤を用いて表面張力を低下させたインクのように、繊維方向の煩雑なじみはなく、きれいな円形ドットを保ち、非常に優れたものである。しかしPH値が1.32以上では速乾性はあるものの、ドット円形度は満足されない。

以上の如く本発明のインクジェット記録用インクがPH1.0～1.4に調整することにより速乾性が現われたのは、記録紙のサイズ剤及び表面処理剤がアルカリ性のもので溶解され、パルプ地が露出することにより迅速にインクが透過するものと思われる。従つて本発明はインクをPH1.0～1.4に調整することに限らずサイズ剤、表面処理剤、さらには紙の繊維材料などを溶解する成分もインク組成として含まれる。

- 10 -

本発明のインクジェット用インク組成成分の構成は、まず pH 値を 1.0 ~ 1.4 に調整するための塩基性物質、染料、保湿剤、水が基本的な組成分である。

塩基性物質としては、水に対する溶解度、保湿剤に対する溶解度の優れたものが好ましく、強塩基である水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどがある。インク pH 値を 2.0 まで 1.0 ~ 1.4 に調整するには、強塩基性物質を 0.004 ~ 1.5 重量% をインク組成成分として加えればよい。また強塩基性物質を組成成分として加えるに際して、強塩基性物質を水溶液として加えた方が取り扱いやすい。前記配分量を満足するには、1.0 規定の強塩基水溶液を作り、これを 0.5 ~ 3.5 重量% インクの組成成分として加えればよい。

染料は、まず第 1 に印刷物の耐水性、耐光性を向上させるために水溶性直接染料、及び分散染料が好ましい。また、水、保湿剤に対する溶解度、分散度が大きい方がノズルオリフィスでの染料析出による目詰りが起り難いため、水、保湿剤に

- 11 -

対する溶解度、分散度の大きい染料が好ましい。例えば、Kayaku Direct Deep Black X A, Kayaku Direct Special Black A X N, Kayaset Black 009 A, Kayaset Black 014, Kayaset Black 015, Kayaset Violet 007, Kayaset Blue 005, Kayarus Turquoise Blue GL [いずれも日本化粧製染料] などがある。染料の添加量としては、0.5 重量% 未満では必要とされる色調、濃度が出てにくく、1.0 重量% をこえるとノズルオリフィスの目詰りが起こりやすくなるので 0.5 ~ 1.0 重量% が好ましい。

保湿剤はインク全体の蒸気圧を下げ、インク中の水分の蒸発を減速させるとともに染料や塩基性物質もある程度溶解することにより、ノズルオリフィスの目詰りを防止する。従つて、まず水に対する溶解性がよく、吸水性があり、しかも染料溶解度及び塩基性物質溶解度の高い保湿剤が好ましい点から、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、脂肪族多価アルコール類のアセテート誘導体類が優れている。具体的にはエチレンクリコール、ジエチ

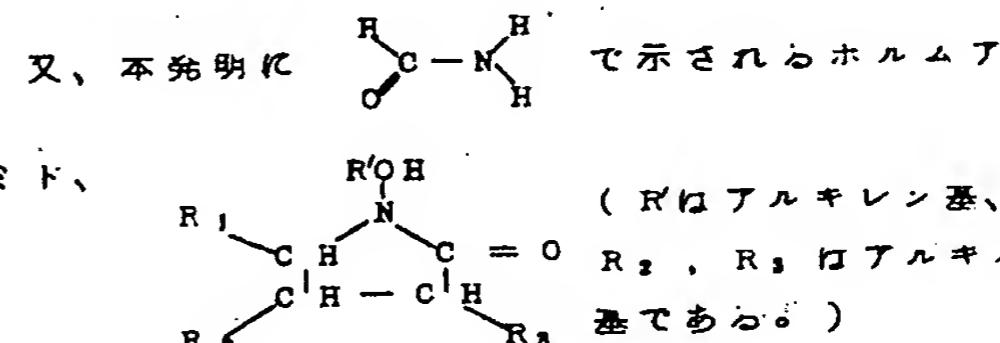
- 12 -

レンクリコール、トリエチレンクリコール、プロピレンクリコール、ポリエチレンクリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレンクリコールモノメチルエーテル、エチレンクリコールモノエチルエーテル、ジエチレンクリコールモノエチルエーテル、ジエチレンクリコールモノブチルエーテル、ジエチレンクリコールジメチルエーテル、ジエチレンクリコールメチルエチルエーテル、トリエチレンクリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、エチレンクリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレンクリコールモノエチルエーテルアセテート、クリセリルモノアセテート、クリセリルジアセテート等の多価アルコールのアセテート誘導体類がある。また上記の多価アルコール類、多価アルコールのアルキルエーテル誘導体類、多価アルコールのアセテート誘導体類の混合物も用いることができる。

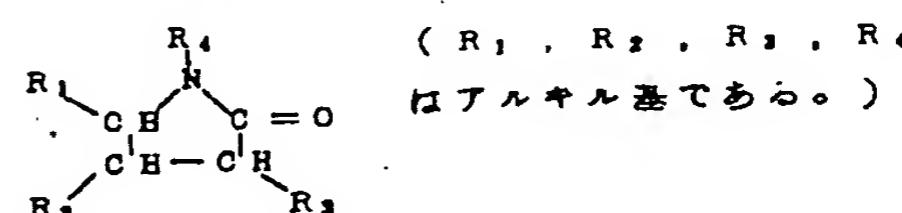
インク中の保湿剤組成分量は、インクの粘度を決定する重要な因子である為、保湿剤添加量を多く

- 13 -

することは、インクの粘度を増大させることにならぬので好ましくない。何故なら、インク粘度が増大することによりインクジェット記録ヘッドの応答周波数が低下したり、駆動電圧が高くなることが、本発明者等により認められているからである。従つて、5 ~ 45 重量% の保湿剤を添加するのか好ましく、粘度も 20 °C で 1.5 ~ 1.9 センチボイスの範囲に調整することが可能である。



ロキシリアルキル-2-ビロリドン類



で示される N-アルキル-2-ビロリドン類を添加

- 14 -

することも可能で、これらの組成を1~1.6重量部添加することにより、湿润剤との併用でノズルオーリフィスでの目詰り防止効果が向上することが認められている。

更に、長期インクの保存の為、細菌やカビの発生を抑制する為に、ジオキシン、テヒドロ酢酸ナトリウムなど既知の防カビ剤を用いることができる。

本発明のインクは、インク粒が紙に付着した瞬間に紙バルブをおおうサイズ剤材料を溶かして、紙の繊維バルブに迅速に浸透するものであるが、この浸透速度を界面活性剤などの添加によりなくすことができる。界面活性剤としては、耐アルカリ性の優れたフッ素系の界面活性剤があげられるか、一般に用いられている陰イオン系界面活性剤、非イオン系の界面活性剤なども用いることができる。特に、界面活性剤の臨界ミセル濃度以下の界面活性剤濃度で、インクの表面張力を2.1~4.8 dyne/cmに調整することが重要である。何故なら、界面活性剤の臨界ミセル濃度以上の界面活

- 15 -

性剤を添加したインクは、紙に対する浸透が非常に遅く、本発明のアルカリ効果による速乾性がだせない為、ドット円形度が満足できないものとなるからである。

以上の如く、本発明のインクシエット記録用インクは、ノズルオーリフィスでの目詰りがおこり難く、しかも記録紙面に転写されてから迅速に乾燥し、インク自体から気体を発生する成分が含まれていないばかりか、強塩基性物質の添加によりインクの凝固点がかなり低下し、インクの凝固による気泡の発生が生じ難く、安定な組成で構成されている為、長期に渡る貯蔵性も優れており、インク液性がアルカリ性の為、ステンレスなどの接液材料を腐蝕することなく、又印字乾燥後の印字濃度、ドット円形度も十分である点から、前記インク要件a)~e)をすべて満足するものであり、その効果は非常に大きい。

以下、実施例を挙げることにより本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を更に具体的に説明するものであり、実施の態様がこれにより限

- 16 -

定されるものではない。

実施例 1.

攪拌機を装備した2つのビーカーに、蒸溜水80.9 g、及びクリセリン15.0 gを仕込み攪拌しながらテヒドロ酢酸ナトリウム1 gを徐々に加えた。別に水酸化ナトリウム4.0 gを100ccの蒸溜水に徐々に冷却しながら加え、完全に溶解させて1.0規定水酸化ナトリウム水溶液を作り、該水酸化ナトリウム水溶液20 gを前記2升ビーカーに加え、更にKayaku Direct Deep Black X A 2.0 gを徐々に加え、ビーカーを60℃で一定に保ちながら6時間攪拌を続けた。室温に冷却後、1.0 μm及び1 μmのミリポアメンブレンフィルターでろ過した。得られたインクは下記の通りである。

(組成)

kayaku Direct Special Black A×N 2重量部	
クリセリン	5
トリエチレンクリコール	1.0
1.0規定水酸化カリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸溜水	80.9

- 17 -

得られたインクの粘度は、20℃で1.9 cP、表面張力が20℃で5.2 dyne/cm、PH値は20℃で12.4であつた。

実施例 3

実施例1に記載の方法により次の組成を有するインクを作成した。

(組成)

1 重量部	
Kayaset Black 014	1
クリセリン	6
クリセリンモノアセテート	1.0
1.0規定水酸化カリウム水溶液	3
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸溜水	79.9

(組成)

2 重量部	
kayaku Direct Deep Black X A	1.5
クリセリン	1
1.0規定水酸化ナトリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸溜水	80.9

得られたインクの粘度は20℃で1.8 cP、表面張力は20℃で5.4 dyne/cm、PH値は20℃で

- 18 -

124であつた。

このインクを当社試作マルチヘッド（ノズルオリフィス直徑40μm）に充填し、ジェット印刷を行つたところ、黒色鮮明で印字品質の高い印刷記録を得られた。印刷後の記録紙上でのインクの乾燥時間はおよそ5秒程度で使用に際し十分な速乾性を示した。

実施例2

実施例1に配載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

得られたインクの粘度は、20℃で20cp、表面張力が20℃で51dyne/cm、PH値は20℃で12.4であつた。

実施例4

実施例1に配載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

（組成）

Kayaku Direct Special Black 4XN	2重量部
クリセリン	4
トリエチレンクリコール	12

- 19 -

表面張力は20℃で28dyne/cm、PH値は20℃で12.5であつた。

実施例1～5のインクを当社試作マルチヘッド（ノズルオリフィス直徑40μm）に充填し、ジェット印刷を行なつたところ、印字濃度、印字品質が高く、しかも印刷後5秒以下で乾燥した。ノズルオリフィスの目詰りについては、1時間ジェット噴射印刷後、ノズルオリフィスを大気に開放のまま72時間後、再噴射を行なつたが、本実施例中のインクは1つも目詰りすることなく、良好に再噴射を行なつた。更に、実施例2～5については、144時間後の再噴射にも良好なる結果を示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、20℃におけるインクPH値と、当社試作マルチヘッド（ノズルオリフィス直徑40μm）で印刷した時の印刷乾燥時間の関係を表わしたグラフである。

ヨーメチル-2-ビロリトン	5重量部
10規定水酸化ナトリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸溜水	74.9

得られたインクの粘度は、20℃で20cp、表面張力が20℃で51dyne/cm、PH値は20℃で12.4であつた。

実施例5

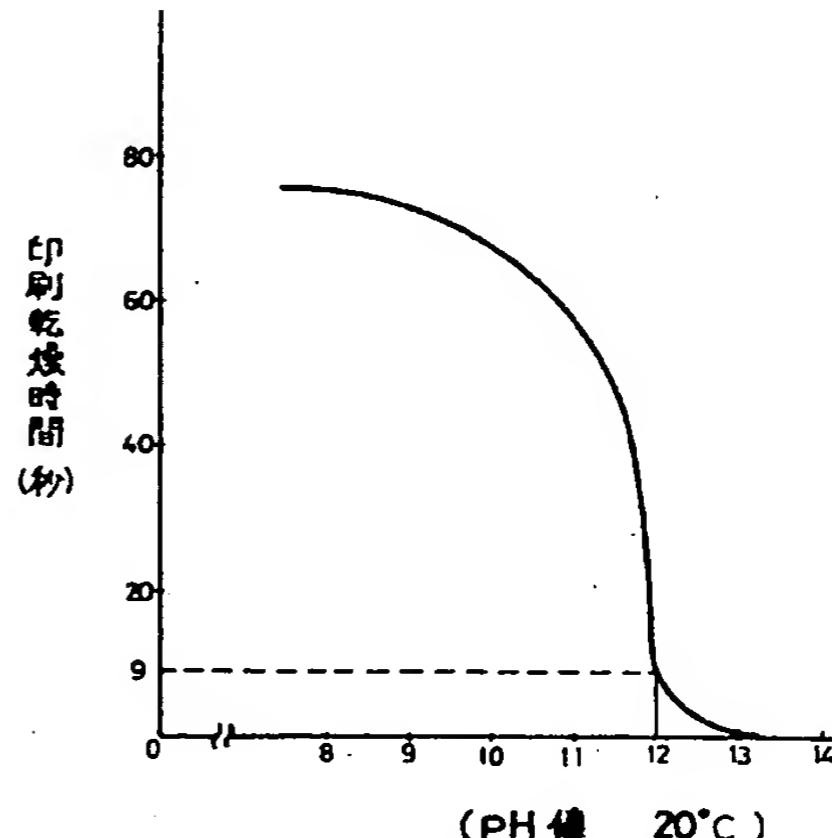
実施例1に配載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

（組成）

Kayaset Voile +00	2重量部
クリセリン	4
トリエチレンクリコール	1.0
ホルムアミド	1.0
10規定水酸化ナトリウム水溶液	3
FC-128（住友スリーエム社製 フッソ系界面活性剤）	0.01
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸溜水	70.89

得られたインクの粘度は、20℃で22cp、

- 20 -



第1図

手 続 補 正 書 (自 発)

自発の手続補正書

昭和 年 月 日
55 4 21

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 54 年特許願 第 133824 号

2. 発明の名称

~~インクジェット記録用インク~~
~~プリンタ用液体~~

3. 補正をする者

事件と関係 出願人

長野県飯田市大和 5 丁目 3 番 5 号

(237) 信州精器株式会社

代表取締役 中 村 値 也

4. 代理人

〒150 東京都渋谷区神宮前 2 丁目 6 番 8 号

(4664) 弁理士 最 上 務

連絡先 563-2111 内線 223~6 担当 長谷川



5. 補正により増加する発明の数

0

6. 補正の対象

明細書・図面

7. 補正の内容

別紙の通り



1.5 重量部の強塩基性物質、5 から 4.5 重量部の下記(a), (b), (c) からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの保湿剤、及び水とからなる特許請求の範囲第 1 項記載のプリンタ用流体インク。

- (a) 脂肪族多価アルコール類
- (b) 脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル導体類
- (c) 脂肪族多価アルコール類のアセテート導体類
- (d) インク組成物中に、強塩基性物質が 0.001 から 1.5 重量部の範囲で存在し、20 °C におけるインクの表面張力が 21 から 48 dyne/cm である特許請求の範囲第 1 項記載のプリンタ用流体インク。
- (e) インク組成物中に強塩基性物質が 0.001 から 1.5 重量部、フッ素系界面活性剤が 0.001 から 0.1 重量部の範囲で存在する特許請求の範囲第 1 項記載のプリンタ用流体インク。

以下の如く、明細 全文と図面を訂正します。

明 細 書

1. 発明の名称 プリンタ用流体インク

2. 特許請求の範囲を以下の如く訂正。

- (1) 記録媒体を構成する繊維材料、サイズ剤材料、表面処理剤材料の少なくとも 1 つ以上を化学的に溶解させる成分を含むことを特徴とするプリンタ用流体インク。
- (2) インク pH 値が 2.0 °C において pH 1.0 から pH 1.4 の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載のプリンタ用流体インク。
- (3) インク pH 値が、20 °C において pH 1.2 から pH 1.5 の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載のプリンタ用流体インク。
- (4) 1.0 重量部以下の水溶性染料、0.001 から

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット式記録装置等のプリンタ用流体インクに関するもので、特に印字後の印刷速乾性を改良したインクジェット式記録用水性インクに関するものである。

インクジェット式記録装置の原理は、50 ~ 150 μm 直径の微少インク液滴を発生させる手段、液滴を記録紙の所定の位置へ飛行させる手段により、所望の印刷を可能にするものである。液滴は加圧されたインクが 30 ~ 150 μm 直径の微細なノズルオリフィスから噴出することにより発生し、液滴に電荷をもたせ、電界操作することにより液滴を記録紙の所定の位置へ飛行させる静電偏向型インクジェット方式、液滴を複数のノズルオリフィスより必要な個所だけ発生させ、記録紙にダイレクトに飛行させるドロップオンデイマント型インクジェット方式などがある。いずれもインクジェット方式という点で液体インクを扱うための次のような問題点がある。

- 1) インクが 50 ~ 150 μm 直径の微細なノ

- ノズルオリフィスで、乾燥しノズルオリフィス部のインクの粘度上昇、もしくは染料等の析出によりノズルオリフィスの目が詰まる。
- 2) 液体インク粒が直接記録紙に付着してから乾燥するまでの時間、すなわち印刷乾燥時間がかかる。
 - 3) インク流通経路中に空気等の気泡が混入、もしくは発生することにより、記録ヘッドインク加圧室内でインクが加圧できないため、ノズルオリフィスよりインク噴出滴が発生できなくなる。
 - 4) 記録紙に付着したインク粒のドット円形度、ドットコントラストが十分でない。
- そしてこれらの問題点をふまえて、インクジエット記録用インクとして必要とされる要件は、
- a) インクが記録ヘッドのノズルオリフィスにおいて目詰りを起こさないこと。
 - b) インクが記録紙に転写された時、迅速に乾燥すること。
 - c) インクが自ら気泡を発生するような成分を

- 4 -

含まないこと。

- a) インクが長期にわたり変質を起こさず、貯蔵性がよいこと。
- b) インクがインク接液材料を腐蝕させないと。
- c) インクの濃度が大きく紙に転写された時、ドットの円形度、コントラストが明確であること。

等があげられる。以上の事柄の内には、a) の要件に示す如く、インクが乾燥し難いという条件のもとに、b) に示す如く紙に付着した時、迅速に乾燥しなければならないという、相反する性質がある。従つてa) ~ c) の要件すべてを完全に満足するインクを作ることは非常に難しく、それ故にインク以外の他の手段を用いることにより、a) ~ c) の要件を満足させる方向に進む場合が多かつた。たとえば印刷物の乾燥をはやめるために、装置にドライヤーを設けたり、記録紙にインクの浸透のはやい紙を用いれば、a), b) の要件を満たすことができる。しかし装置が大型化しエネ

- 5 -

ルギー的にも不経済であつたり、印字用紙が所定のものでなければならないという欠点がある。

本発明の目的は、a) ~ c) の要件をすべて満たすインクジエット記録用インクを提供することにある。

従来のインクジエット記録用インクは、ほとんど水溶性インクであり、インクの構成は染料、潤滑剤、水の3つの組成を中心として成る。染料は着色紙を着色することにより、所望の図形、文字を視覚的及び光学的に伝達する重要なインク組成で、水は染料を記録紙へ転写するための運搬媒体である。従つてインクジエット記録用インクとしては、染料、水の2組成でもよいわけであるが、ノズルオリフィスは使用時大気に開放されているため水分の蒸発がおこり、ノズルオリフィス中で染料が析出し、ノズル目を詰まらせることがある。これを防止するため、潤滑剤を加えるわけであるが、潤滑剤を添加することにより、インク全体の蒸気圧が下がり、ノズルオリフィス中の染料析出はある程度防げることは公知である。

- 6 -

そのためインクは乾き難くなつてあり、ノズルオリフィス中では目詰り防止効果がある反面、転写後の記録紙上でのインクの速乾性はなく、速乾性をだす場合には、前記三組成系に界面活性剤を添加し、インクの表面張力を低下させ記録紙に浸透させることにより速乾性をだす方法が用いられている。しかしこの方法によるとインクが紙の繊維方向に煩雑に浸透するため、インク要件c) のドット円形度を満足できず印字品質が低下する欠点がある。

本発明は従来の欠点を除去するもので、ノズルオリフィスの目詰りを起こし難く、しかもインク粒が記録紙に転写されてから迅速にきれいなドット円形度を保ちながら浸透するインクジエット記録用インクを提供するものである。

本発明の主旨は、記録紙を構成する繊維材料、サイズ剤材料、表面処理剤材料の少なくとも1つ以上を化学的に溶解させる成分をインクジエット記録用インク中に存在させ、この成分により紙を腐蝕することにより、インクの浸透を迅速にする

- 7 -

もので、以下本発明について第1図を用いて具体的に述べる。

一般にいう普通記録紙は、天然高分子であるパルプを原料として作られているが、パルプ自体は親水性、吸水性が非常にあり、実際そのまま使用するには不都合が多いため、サイズ剤を用いることにより浸透速度を減少させている。なかには記録紙の表面状態をなめらかにしたり、さらに浸透速度を減少させる目的で表面処理剤を紙表面にコーティングすることもある。本発明者等は、これらサイズ剤や表面処理剤を溶解することにより、パルプによりはやくインクを浸透させ、インクの浸透による印字速乾性をだす目的で鋭意研究を進めてきた結果、インクP.H.値が20°Cにおいて10~14の範囲、より好ましくは12.0~13.5の範囲にあるインクは非常に印字乾燥時間がはやく、しかも印字ドットの円形度も満足できるものであることを発見した。第1図は20°CにおけるインクP.H.値と印字乾燥時間との関係を記録紙A, B, C, D, Eについて実験により得たグラフである。

- 8 -

アルカリで最大限の効果がだせるため、いちばん好ましいが、第1図にみるとB紙におけるP.H.12.5の時の乾燥時間と、C紙におけるP.H.10の時の乾燥時間はほとんど変わらないように、記録紙による差も大きい。従つて、本発明の乾燥性インクのP.H.値の下限としては、乾燥性があらわれ始めるP.H.10が適当であり、上限としてはアルカリ溶液の限界値であるP.H.14ならば本発明のインクによる速乾性の効果が発揮できる。

以上の如く本発明のインクジェット記録用インクがP.H.10~14に調整することにより速乾性が現われたのは、記録紙のサイズ剤及び表面処理剤がアルカリ性のもとで溶解され、パルプ地が露出することにより迅速にインクが浸透するものと思われる。従つて本発明はインクをP.H.10~14に調整することに限らずサイズ剤、表面処理剤、さらには紙の繊維材料などを溶解する成分もインク組成物として含まれる。例えば硫酸、無水マレイン酸等をインク組成物とするインクも本発明に含まれる。

- 10 -

第1図の印字乾燥時間とは、当社試作マルチノズルヘッド(ノズルオリフィス直径4.0mm, 噴出インク液滴直径およそ8.0mm)で文字パターンを印字した時、インクが記録表面に付着してから印字部分を手で触れて手及び紙面を汚すことがなくなるまでの乾燥時間をいう。第1図に示すように、紙の種類によつて多少ばらつきはあるものの、印字乾燥時間はP.H.1.2~1.3.5の間で、急激に小さくなつてゐる。しかも印字品質は界面活性剤を用いて表面張力を低下させたインクのように繊維方向への傾斜などではなく、きれいな円形ドットを保ち、非常に優れたものである。また印字乾燥時間は、紙の種類以外にも文字パターンやインクの噴射量によつても変化するが、本発明のインクの乾燥性はP.H.値に依存しているため、同一紙に同じ文字パターン、同じ噴射量で印字すれば本発明のインクの乾燥性は優れている。

本発明のインクのP.H.値の範囲は、経験的なものであり、実際、P.H.1.2~1.3.5で印字乾燥時間が急激に減少しているのでこの範囲が、適量の

- 9 -

本発明のインクジェット用インク組成の構成は、まずP.H.値を10~14に調整するための塩基性物質、染料、潤滑剤、水が基本的な組成である。

塩基性物質としては、水に対する溶解度、潤滑剤に対する溶解度が優れている安定した強塩基性物質が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物がある。その他、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アンモニア、アミンなども使用可能である。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強塩基性物質を用いる場合、インクP.H.値を20°Cで10~14に調整するには、0.001~1.5重量部をインク組成として加えれば満足される。また、強塩基性物質を組成として加えるに際して強塩基性物質を水溶液として加えた方が取り扱いやすい。1.0規定の強塩基水溶液を作りこれを0.05~1.0重量部インクの組成物として加えれば十分前記P.H.値を満足できる。

水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリは、クリセリン等の潤滑剤と化学反応を起

- 11 -

こしアルコキシドを生成しやすい。実際、85℃の環境で10規定水酸化ナトリウム、10規定水酸化カリウムを15%グリセリン水溶液に、それぞれ3重量部加えたものを、塩化ビニルチューブ（直径1mm）に充填したところ、3日後にはチューブ中に、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシドの生成が認められた。特にグリセリンのナトリウムアルコキシドはゲル状にチューブ中に詰まる。一方カリウムアルコキシドは液状であるため、P日調査を行う場合、高温安定性が要求される場合は水酸化カリウムの方が好ましい。しかし、常温では两者ともアルコキシドを生成し難いため、特に高温安定性を問題にしない場合は水酸化カリウムより腐蝕性が少なく、一般に広く用いられている水酸化ナトリウムも使用できる。

染料は、まず第1回印刷物の耐久性、耐光性を向上させるために、水溶性直接染料、及び分散染料が好ましい。また、水、混潤剤に対する溶解度、分散度が大きい方がノズルオリフィスでの染料析出による目詰りが起こり難いため、水、混潤剤に

- 12 -

対する溶解度、分散度の大きい染料が好ましい。例えば、Kayaku Direct Deep Black X A, Kayaku Direct Special Black AX N, Kayaset Black 009A, Kayaset 010, Kayaset Black 021, Kayaset Violet 001, Kayaset Blue 005, Kayarus Turquoise Blue GL [いずれも日本化薬製染料商標]などがある。染料の添加量としては、10重量部をこえるとノズルオリフィスの目詰りが起りやすくなるので10重量部以上が好ましい。

混潤剤はインク全体の蒸気圧を下げ、インク中の水分の発発を減速させるとともに染料や塩基性物質もある程度溶解することにより、ノズルオリフィスの目詰りを防止する。従つて、まず水に対する溶解性がよく、吸水性があり、しかも染料溶解度及び塩基性物質溶解度の高い混潤剤が好ましい点から、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、脂肪族多価アルコール類のアセテート誘導体類が優れている。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブロ

- 13 -

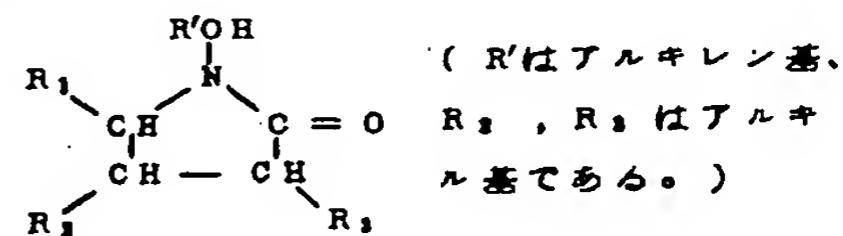
ピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、クリセリルモノアセテート、クリセリルジアセテート等の多価アルコールのアセテート誘導体類がある。また上記の多価アルコール類、多価アルコールのアルキルエーテル誘導体類、多価アルコールのアセテート誘導体類の混合物も用いることができる。

インク中の混潤剤組成割合は、インクの粘度を決定する主要因子である為、混潤剤添加量を多くすることは、インクの粘度を増大させることにな

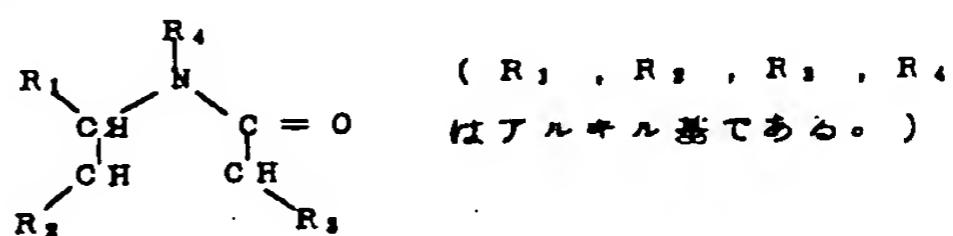
- 14 -

るので好ましくない。何故なら、インク粘度が増大することによりインクジェット記録ヘッドの応答周波数が低下したり、駆動電圧が高くなることが、本発明者等により認められているからである。従つて、5~45重量部の混潤剤を添加するのが好ましく、粘度も20℃で1.5~1.9センチサイズの範囲に調整することが可能である。

又、本発明に



で示されるヒドロキシリアルキル-2-ビロリドン類



- 15 -

で示されるメチルキス-2-ヒドリドン類を添加することも可能で、これらの組成を1~1.6重量部添加することにより、潤滑剤との併用でノズルオリフィスでの目詰り防止効果が向上することが認められている。

更に、長期インクの保存の為、細菌やカビの発生を抑制する為に、ジオキシン、テヒドロ酢酸ナトリウムなど既知の防カビ剤を用いることができるが、本発明のインクの場合、インクのPH値が高いため、防カビ剤を添加しなくても細菌等の発生は認められなかつた。

本発明のインクは、インク粒が紙に付着した瞬間に紙パルプをおおうサイズ剤材料を溶かして、紙の繊維パルプに迅速に浸透するものであるが、この浸透速度を界面活性剤などの添加によりはやすくすることができる。界面活性剤としては、耐アルカリ性の優れたフッ素系の界面活性剤があげられるが、一般に用いられている陰イオン系界面活性剤、非イオン系の界面活性剤なども用いることができる。

- 16 -

る気泡の発生が生じ難く、安定な組成で構成されている為、長期に亘る貯蔵性も優れており、インク液性がアルカリ性の為、ステンレスなどの接着材料を腐蝕することなく、又印字乾燥後の印字表面、ドット円形度も十分である点から、前記インク(件名)～(2)をすべて満足するものであり、その効果は非常に大きい。

以下、実施例を挙げることにより本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を更に具体的に説明するものであり、実施の態様がこれにより限定されるものではない。

実施例1

攪拌機を装備した2Lのビーカーに、蒸溜水899cc、及びクリセリン180gを仕込み攪拌しながらテヒドロ酢酸ナトリウム1gを徐々に加えた。別に水酸化ナトリウム40gを100ccの蒸溜水に徐々に冷却しながら加え、完全に溶解させて10規定水酸化ナトリウム水溶液を作り、該水酸化ナトリウム水溶液20gを前記2Lビーカーに加え、更にKayaku Direct Deep Black XA 20g

界面活性剤を添加した場合の表面張力は21~48 dyne/cmに調整することにより、いく分速乾性は向上するが、紙に対する接触角の小さい界面活性剤、例えば、オレイン酸ソーダ、ジオクチルスルホコハク酸ソーダのような界面活性剤は紙に対する浸透力が大きいため、紙の繊維間にねん離ににじみ、不適である。フッ素系の界面活性剤においては、FC-128(住友スリーエム社製界面活性剤商標)を0.01~0.1重量部を本発明のインクに添加することにより速乾性はさらに向上した。

尚、本発明のインクは、すべての流体インクを用いるプリンターにも使用でき、インクジェットプリンター用インクに限定するものではない。

以上の如く、本発明のインクジェット記録用インクは、ノズルオリフィスでの目詰りがおこり難く、しかも記録紙面に転写されてから迅速に乾燥し、インク自体から液体を発生する成分が含まれていないばかりか、強塩基性物質の添加によりインクの凝固点がかなり低下し、インクの凝固によ

- 17 -

を徐々に加え、ビーカーを60℃で一定に保ちながら6時間攪拌を続けた。密閉に冷却後、10μm及び1μmのミリポアメンブレンフィルターでろ過した。得られたインクは下記の通りである。

(組成)

Kayaku Direct Deep Black XA	2 重量部
クリセリン	1.5
10規定水酸化ナトリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0.1
蒸溜水	80.9

得られたインクの粘度は20℃で1.8cP、表面張力は20℃で54dyne/cm、PH値は20℃で12.4であつた。

このインクを当社試作マルチヘッド(ノズルオリフィス直徑40μm)に充填し、ジェット印刷を行つたところ、黒色鮮明で印字品質の高い印刷記録を得られた。印刷後の記録紙上でのインクの乾燥時間はおよそ5秒程度で使用に際し十分な速乾性を示した。

- 18 -

実施例2

実施例1に記載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

(組成)

Kayaku Direct Special Black AXN	2 重量部
グリセリン	5
トリエチレンクリコール	1 0
1 0 規定水酸化カリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0 1
蒸溜水	8 0 9

得られたインクの粘度は、20℃で1.9 c.p.、表面張力が20℃で52 dyne/cm、PH値は20℃で12.4であつた。

実施例3

実施例1に記載の方法により次の組成を有するインクを作成した。

(組成)

Kayaset Black 021	1 重量部
グリセリン	6

- 2 0 -

グリセリンモノアセテート	1 0
1 0 規定水酸化カリウム水溶液	3
テヒドロ酢酸ナトリウム	0 1
蒸溜水	7 9 9

得られたインクの粘度は、20℃で1.8 c.p.、表面張力が20℃で46 dyne/cm、PH値は20℃で12.5であつた。

実施例4

実施例1に記載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

(組成)

Kayaku Direct Special Black AXN	2 重量部
グリセリン	4
トリエチレンクリコール	1 2
N-メチル-2-ピロリドン	5
1 0 規定水酸化ナトリウム水溶液	2
テヒドロ酢酸ナトリウム	0 1
蒸溜水	7 4 9

得られたインクの粘度は、20℃で2.0 c.p.、表面張力が20℃で51 dyne/cm、PH値は20℃

- 2 1 -

で12.4であつた。

実施例5

実施例1に記載の方法により、次の組成を有するインクを作成した。

(組成)

Kayaest Violet 001	2 重量部
グリセリン	4
トリエチレンクリコール	2 0
1 0 規定水酸化ナトリウム水溶液	3
FC-128(住友スリーエム社製 フッソ系界面活性剤)	0 0 1
蒸溜水	7 0 9 9

得られたインクの粘度は、20℃で2.2 c.p.、表面張力は20℃で28 dyne/cm、PH値は20℃で12.5であつた。

実施例1～5のインクを当社試作マルチヘッド(ノズルオリフィス直径4.0 μm)に充填し、ジエット印刷を行つたところ、印字速度、印字品質が高く、しかも印刷後5秒以下で乾燥した。ノズ

ルオリフィスの自詰りについては、1時間ジエット噴射印刷後、ノズルオリフィスを大気に開放のまま72時間後、再噴射を行なつたが、本実施例中のインクは1つも自詰りすることなく、良好な再噴射を行なつた。更に、実施例2～5については、144時間後の再噴射にも良好なる結果を示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、20℃に於けるインクPH値と、当社試作マルチヘッド(ノズルオリフィス直径4.0 μm)で印刷した時の印刷乾燥時間の関係を表わしたグラフである。

A～Fは記録紙の種類を表わしている。

以上

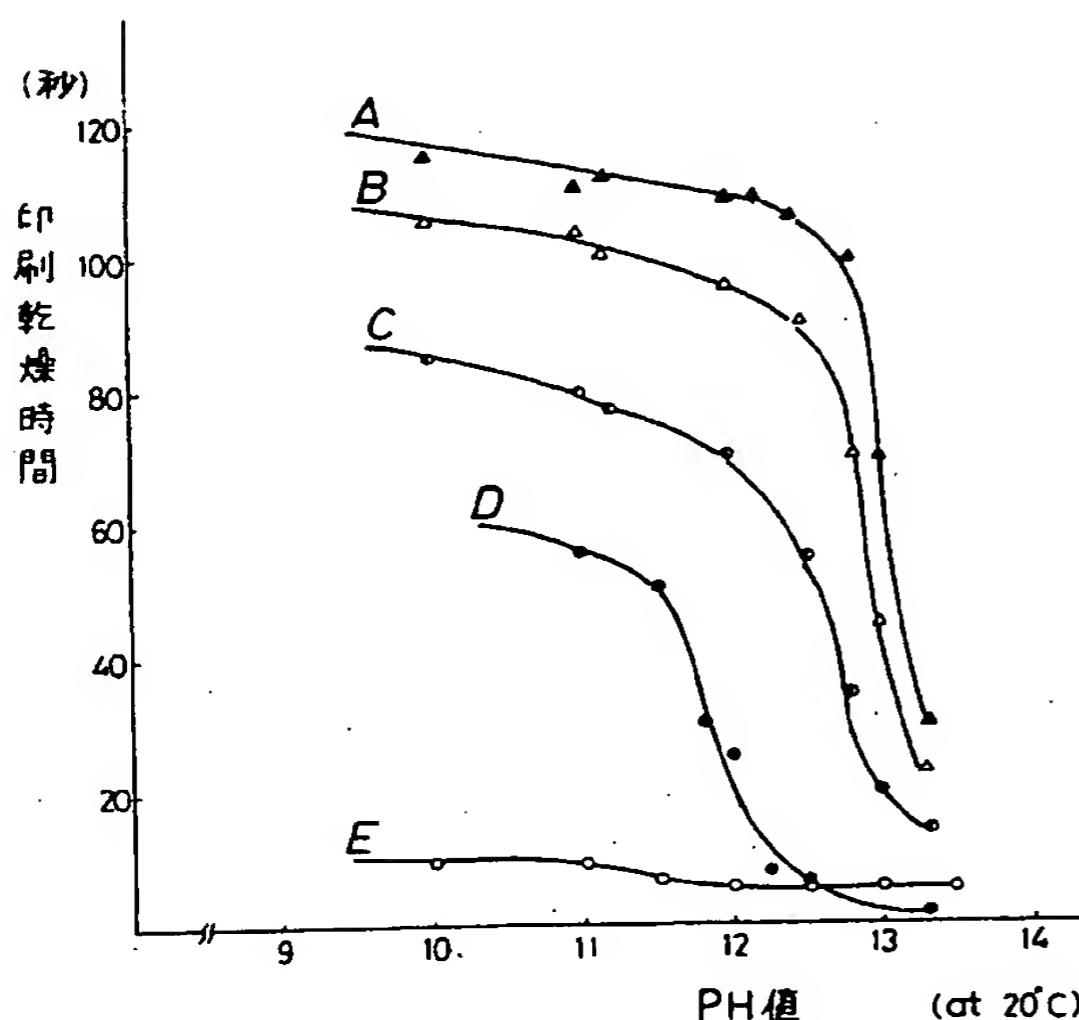
代理人 繁上



- 2 3 -

手続補正書(自発)

昭和 55 年 7 月 14 日



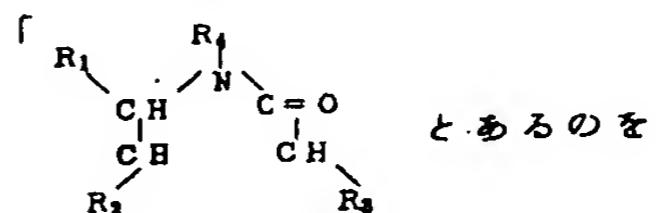
第1図

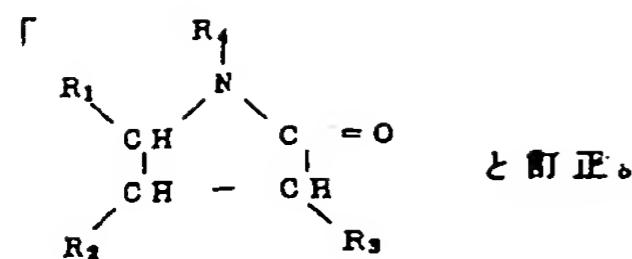
手続補正書(自発)

- 昭和55年4月21日付で提出された手続補正書(自発)に於いて、3頁下から4行目「ント型」とあるのを「ンド型」と訂正。
- 同3頁下から1行目「インクか」とあるのを「インクが」と訂正。
- 同4頁上から4行目「粒か」とあるのを「粒が」と訂正。
- 同6頁上から9行目「着色紙」とあるのを「記録紙」と訂正。
- 同9頁下から4行目「乾燥性」とあるのを「速乾性」と訂正。
- 同10頁上から5行目「乾燥性」とあるのを「速乾性」と訂正。
- 同10頁上から6行目「乾燥性」とあるのを「速乾性」と訂正。
- 同10頁下から3行目「組成物」とあるのを「組成分」と訂正。
- 同11頁下から4行目

「組成物」とあるのを「組物分」と訂正。

- 同12頁下から5行目「耐久性」とあるのを「耐水性」と訂正。
- 同13頁上から3行目「Brack」とあるのを「Black」と訂正。
- 同13頁上から4行目「Kayaset 0 1 0」とあるのを「Kayaset Black 0 1 0」と訂正。
- 同13頁上から9行目「以上」とあるのを「以下」と訂正。
- 同13頁下から4行目「誘導体様」とあるのを「誘導体類」と訂正。
- 同15頁上から6行目「センチサイ」とあるのを「センチボイ」と訂正。
- 同15頁下から1行目





ウム」と訂正。

- 3 同22頁上から13行目
 「22CP、」とあるのを
 「22C.P.、」と訂正。

17 同16頁上から4行目

以 上

「オリフィズ」とあるのを「オリフィス」と訂正。

18 同17頁上から2行目

代理人 最 上 務

「byne」とあるのを「dyne」と訂正。

19 同19頁上から11行目

「1.8CP.」とあるのを「1.8C.P.、」
 と訂正。

20 同19頁下から3行目

「記録を」とあるのを「記録が」と訂正。

21 同21頁上から5行目

「1.8CP.」とあるのを「1.8C.P.、」
 と訂正。

22 同21頁上から16行目

「水酸ナトリウム」とあるのを「水酸化ナトリ

- 3 -

- 4 -